

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/009009
30.8.2004

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月17日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-276147
[ST. 10/C]: [JP2003-276147]

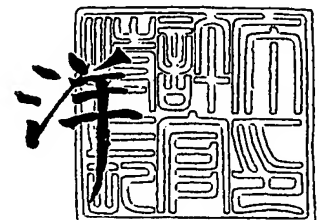
出 願 人
Applicant(s): ローツェ株式会社
独立行政法人科学技術振興機構

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3097279

【書類名】 特許願
【整理番号】 R03010
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/36
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県深安郡神辺町字道上 1588 番地の 2 ローツェ株式会社
 内
 【氏名】 櫻井 俊男
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県東広島市西条土与丸 1 丁目 2 番 12-305 号
 【氏名】 坂上 弘之
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県東広島市鏡山 3 丁目 10-23 科学技術振興事業団研究
 成果活用プラザ広島内
 【氏名】 富本 博之
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県東広島市西条中央 6 丁目 26-26 エルドラード A 番館 6
 01
 【氏名】 高萩 隆行
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県東広島市高屋美が丘 8 丁目 9-3
 【氏名】 新宮原 正三
【特許出願人】
 【識別番号】 591213232
 【氏名又は名称】 ローツェ株式会社
 【代表者】 崎谷 文雄
 【電話番号】 084-960-0001
【特許出願人】
 【識別番号】 396020800
 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団
 【代表者】 沖村 憲樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 088352
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する膜からなる低誘電率膜において、前記低誘電率膜が、炭酸塩または硫酸塩の溶解度が常温で $1\text{ g}/100\text{ g}$ 以下である金属群から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含有することを特徴とする低誘電率膜。

【請求項 2】

前記金属が、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、水銀、銀、鉛、ラジウムからなる群の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の低誘電率膜。

【請求項 3】

少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する低誘電率膜において、前記低誘電率膜が、炭酸塩または硫酸塩の溶解度が常温で $1\text{ g}/100\text{ g}$ 以下である金属群から選ばれる少なくとも 1 種の金属の塩の水溶液で処理されていることを特徴とする低誘電率膜。

【請求項 4】

カルシウム、ストロンチウム、バリウム、水銀、銀、鉛、ラジウムからなる群の少なくとも 1 種の金属の塩の水溶液で処理されていることを特徴とする請求項 3 記載の低誘電率膜。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 いずれかに記載の低誘電膜を、少なくとも一つの構成要素とする電子部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】低誘電率膜及びこれを用いた電子部品。

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁膜として、ダイヤモンド微粒子を結合したポーラス構造による低誘電率薄膜と、これを有する高集積度、高速動作型の半導体集積回路素子などの電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路素子のうち、特に超LSIデバイスでは、配線の微細化・高集積化に伴い、デバイス中に作られる配線を通る信号の遅延が、消費電力の低下とともに大きな課題となっている。特に高速ロジックデバイスでは、配線の抵抗や分布容量によるRC遅延が最大の課題となっており、中でも分布容量を小さくするために、配線間の絶縁材料に低誘電率の材料を用いることが必要とされている。

【0003】

従来、半導体集積回路内の絶縁膜としては、シリカ膜(SiO₂)、酸化タンタル膜(Ta₂O₅)、酸化アルミニウム膜(Al₂O₃)、窒化膜(Si₃N₄)などが使用され、特に多層配線間の絶縁材料として、窒化膜、有機物やフッ素を添加したシリカ膜が低誘電率膜として使用され、或いは、検討されている。また、さらなる低誘電率化のための絶縁膜として、フッ素樹脂、発泡性有機シリカ膜を焼成したシリカ膜、シリカ微粒子を堆積したポーラスシリカ膜などが検討されている。

【0004】

他方、ダイヤモンドは熱伝導度や機械的強度が、他の材料より優れているため、集積度が高く発熱量の多い半導体デバイスには、放熱には好適な材料で、近年、研究されている。例えば、特開平6-97671号公報では、スパッタ法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法などの製膜法により、厚さ5μmのダイヤモンド膜を提案している。また、特開平9-263488号公報では、ダイヤモンド微粒子を基板上に散布し、これを核にCVD(化学蒸着堆積)法により炭素を供給してダイヤモンド結晶を成長させる製膜法を提案している。

【0005】

本発明者らは、すでに特開2002-110870号公報に提示したように、ポーラス構造のダイヤモンド微粒子膜によって比誘電率2.72を得た。また、特開平2002-289604号公報では、ヘキサクロロジシロキサン処理によりダイヤモンド微粒子間を架橋結合させて強化する方法を提案したが、この処理によっても、同等な比誘電率が得られることを示した。さらに本発明者らは、ダイヤモンド微粒子を精製することにより、比誘電率2.1が得られることを学会で発表している。

【0006】

【特許文献1】特開平6-97671号公報

【特許文献2】特開平9-263488号公報

【特許文献3】特開2002-110870号公報

【特許文献4】特開2002-289604号公報

【0007】

ここで、従来、低誘電率として知られている材料を次表に列挙する。

材料名	比誘電率
シリカ(プラズマCVD法)	4.2~5.0
フッ素添加シリカ	3.7
ダイヤモンド	5.68
ポーラスシリカ	1.5~2.5
ポーラスダイヤモンド	2.1~2.72
ポリイミド	3.0~3.5

ポリテトラフルオロエチレン 1. 9
気体 1. 0

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前述のように、さらなる集積度の向上のために、フッ素添加シリカの比誘電率3.7を下まわる材料を得るために種々研究がなされている。シリカ膜は、それ自体は電気陰性度の高い酸素と珪素の2種類の元素からなるため、配向分極が残り低誘電率膜としては不十分であることから、発泡法あるいは微粒子によるポーラスシリカが検討されている。しかし、これらは強度が不十分で実用化には至っていない。また、フッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレンは、十分な比誘電率を有するものの、半導体製造工程における要求耐熱性400℃以上という過酷な条件が満たされないため使用することが出来ない。ポリイミドは耐熱性樹脂ではあるが、400℃以上では炭化してしまい、やはり使用することが出来ない。

【0009】

本発明者らは、前述のように十分な比誘電率と強度の低誘電率膜を得たが、さらに研究を進めると、絶縁破壊電圧及び絶縁抵抗が不十分である事が判明した。その理由は、特開平9-263488号公報に明らかにされているように、ダイヤモンド微粒子が不純物として非晶性炭素やグラファイトを含有しているからである。そのため、粗原料のダイヤモンド微粒子を、濃硫酸や濃硝酸で酸化して不純物を除去しているが、除去が猶不十分であると考えられ、前記酸による酸化温度の上昇など検討を進めてきたが、十分高い絶縁破壊電圧が達成できなかった。

【0010】

このような研究の過程で、本発明者らは、ダイヤモンド微粒子が硝酸で処理されると表面にヒドロキシ基やカルボキシル基を生成し、また硫酸で処理されると、これらに加えてさらにスルホン酸基が生成することを見出した。即ち、これら酸が有する水素イオンの移動がリーク電流を発生させ、抵抗値の低下をもたらしていると考えられるのである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記水素イオンの発生を抑えることを目的に、鋭意検討した結果、少なくともダイヤモンド微粒子と空隙とを有する低誘電率膜において、前記低誘電率膜が、水への溶解度が常温で1g/100g以下の種々の金属炭酸塩物質と種々の金属硫酸塩物質とからなる群から選ばれる少なくとも1種の物質が有する金属を含有することを特徴とする優れた低誘電率膜を開発し、本発明に至った。

【0012】

一部を除いて多くの金属は、単体及び水に溶解した金属イオンでは導電性であっても、金属酸化物、水不溶性金属塩は絶縁体である。本発明では、前述のダイヤモンド微粒子表面のイオン性基であるカルボキシル基とスルホン酸基とを非イオン化、即ち、水不溶化ないし難溶化することによって、絶縁破壊電圧及び絶縁抵抗を向上させることができた。ここで難溶化の基準として、金属炭酸塩または金属硫酸塩の水への溶解度と絶縁破壊電圧及び絶縁抵抗との関連を検討した結果、常温で少なくとも1g/100g以下であるとそれらの向上効果があることを見出した。前記金属炭酸塩または金属硫酸塩の水への溶解度は、低いほど好ましく、0.01g/100g以下であることがさらに望ましく、不溶と公知されるものであってもよい。

【0013】

本発明の低誘電率膜に含有させる金属は、特に、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、水銀、銀、鉛、ラジウムからなる群の少なくとも1種が好ましい。これら金属の炭酸塩は、いずれも常温の水への溶解度は、10-3~10-4g/100gと低く、また、硫酸塩はいずれも常温の水への溶解度は、0.6~10-6g/100gと低く、本発明の目的に適合する。これらの金属のうち、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、銀が

もっとも好ましい。

【0014】

これら金属を低誘電率膜に含有させる方法は、公知の方法で空隙を有するダイヤモンド微粒子膜を形成した後、金属炭酸塩または金属硫酸塩の水への溶解度が前記 0.1 g/100 g 以下である金属の水酸塩、塩酸塩、硝酸塩など水溶性塩を選んでこれを、水に溶解し、この溶液を前記のダイヤモンド微粒子膜の空隙中に含浸させ、ダイヤモンド微粒子表面に結合しているカルボキシル基又は／及びスルホン酸基と結合させて不溶化させた後、水洗、乾燥させる。かくして本発明の不溶化金属塩処理された低誘電率膜が得られる。

【0015】

本発明で用いる処理液としては、例えば、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、水酸化バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、硝酸水銀、硝酸銀、硝酸鉛、塩化ラジウムの水溶液などがある。処理液の濃度は、0.1 重量%から 20 重量%の間が好ましい。0.1 重量%未満濃度の場合は処理速度が遅く好ましくない。20 重量%または飽和濃度を超える水溶液の場合は、空隙中に浸入した過剰な塩を十分水洗することが困難となり好ましくない。

【0016】

空隙を有するダイヤモンド微粒子膜は、回路を描画した単結晶シリコン基板や導電膜や回路を描画したガラス基板に、その水分散液を塗布、乾燥して作成する。このダイヤモンド微粒子膜を、直ちに前記の本発明の処理液で処理してもよいし、このダイヤモンド微粒子膜をヘキサクロルジシロキサンなどで強化した後、処理してもよい。処理方法としては、基板に塗布したダイヤモンド微粒子膜を処理液に浸漬する方法、本発明の高濃度の処理液を前記膜の上に塗布する方法、前記膜の上に本発明の処理液を微粒子化して噴霧する方法などがある。

【0017】

本発明は、前述のような低誘電率膜を一構成要素とする電子部品をも含む。ここで電子部品としては、高集積度、高速動作型の半導体集積回路が最も好適であるが、前述の金属を含有する空隙とダイヤモンド微粒子とからなる低誘電率膜（ポーラスダイヤモンド微粒子膜）を有する一般の半導体素子やマイクロマシン、一般のコンデンサなどであってもよい。

【0018】

本発明で用いるダイヤモンド微粒子は、粒子径が 1 nm から、1,000 nm の固体粒子で、純度は 95% 以上に精製されていることが好ましい。また、本発明の低誘電率膜の空隙率は、40% から 70% であることが好ましい。

【0019】

本発明のダイヤモンド微粒子膜は、空隙を有しているため、当然、その表面は疎であるので緻密化を行う事ができる。そのためには、SOG (Spin on Glass) 法、SG (Silicate Glass) 膜法、BPSG (ホウ素リンSG) 膜法、プラズマCVD法等公知の方法を用いることができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明の不溶化金属塩処理したポーラスダイヤモンド微粒子膜は、従来のそれより絶縁抵抗が 10 から 20 倍向上し、絶縁破壊電圧も約 3 倍向上した。また、ポーラスダイヤモンド微粒子膜の最大の特徴である比誘電率も、処理前後で 2.0 から変わらないか、或いは 1.8 程度に低下し、低誘電率膜としての機能は十分維持している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下に本発明の実施例を記すが、この実施例のみに本発明が限定されるものではない。

【実施例 1】

【0022】

<コロイド液の調整> 石英製ビーカー中の純水中に、精製したダイヤモンド微粒子を 5

重量%、ポリエチレングリコール600を1重量%となるように投入し、超音波槽にそのビーズを浸して1時間かけて充分分散させて、灰色をした粘稠な分散液を得た。

＜スピンコート工程＞

よく洗浄したシリコン基板をスピンコータのスピンドル上に置き、前記のコロイド液を流下して基板を1500rpmで回転させ遠心力で均一に塗布した。

＜乾燥工程＞

ダイヤモンド微粒子液を塗布したシリコン基板を風乾して膜形成させた後、300℃ホットプレート上に置き1時間乾燥した。

＜膜構造強化処理＞

このダイヤモンド微粒子膜付きシリコン基板を、容器に入れて密閉しジクロルメタンに1%溶解したヘキサクロロジシロキサン（ヘキサクロロシラン）の蒸気に常温で1時間さらして粒子間架橋させ、その後さらに300℃で1時間過熱処理した。

＜金属塩処理＞

次に、この膜付き基板を1%水酸化バリウム溶液に常温で1時間浸漬し、純水を流下させてよく洗浄した後、1時間常温純水に浸漬、さらに純水を流下させてよく洗浄し、100℃で1時間乾燥した。

＜電流－電圧特性の測定＞

大気中で水銀電極を膜上に置きシリコン基板との間に電圧をかけ、電圧、電流値、絶縁破壊電圧を測定し、予め測定していた膜厚で割って電解強度を算出した。

【0023】

実施例1で得た膜厚540nmの膜特性を図1に示す。水酸化バリウム処理したポーラスダイヤモンド微粒子膜は、処理前の膜と比較して、絶縁破壊電圧は0.32MV/cmから1.02MV/cmに3倍強向上した。絶縁抵抗を表すリーク電流は、0.01MV/cmでは $1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 程度で差はなかったが、0.3MV/cmでは $1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ から $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ に20倍減少した。また、比誘電率は、金属塩処理の前の2.0から1.8に向上した。

【実施例2】

【0024】

実施例1における1%水酸化バリウムに代えて、0.17%水酸化カルシウムで金属塩処理した他は、同様な手順で実験した。膜厚は、430nmであった。この結果、カルシウム処理することによっても、絶縁破壊電圧は、0.86MV/cmから、1.05MV/cmに向上し、0.82MV/cmにおけるリーク電流は $1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ から $7 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ に減少することがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0025】

本発明では、耐熱性及び熱伝導性の高い無機低誘電率膜であるポーラスダイヤモンド微粒子膜を用いて、初めて比誘電率1.8を実現した。また、絶縁破壊電圧も実用基準である1MV/cmをクリアし、リーク電流も実用電圧では 10^{-8} A/cm^2 から 10^{-9} A/cm^2 程度であった。これにより、多層配線半導体素子や半導体キャパシタばかりでなく、高性能コンデンサなど他の高性能汎用電子部品の製造も可能となった。

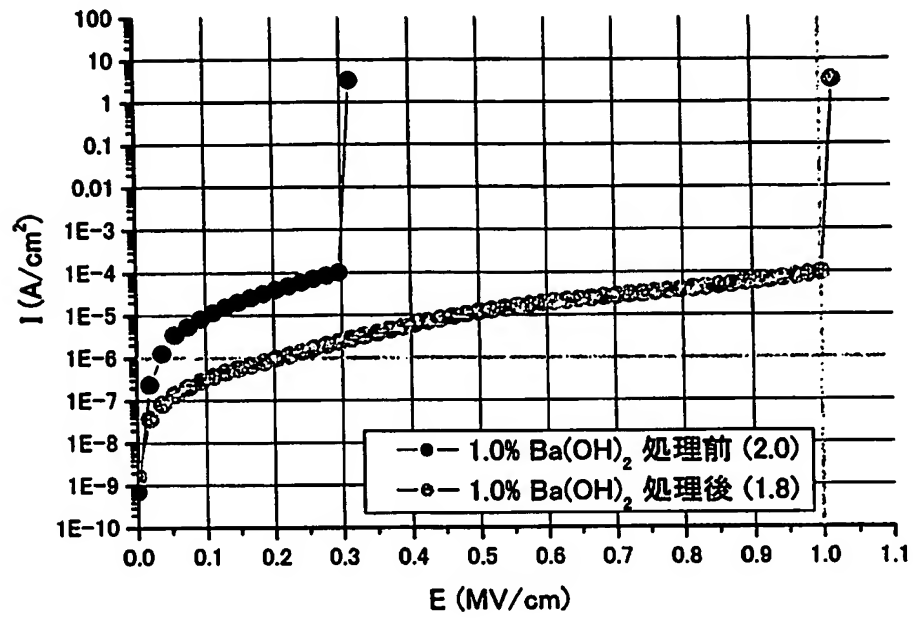
【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明のポーラスダイヤモンド微粒子膜のバリウム処理前後の電流－電圧特性を表すグラフである。括弧内の値は比誘電率を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ポーラスダイヤモンド微粒子膜は、高耐熱性低誘電率膜として知られ、また熱伝導性も高く、半導体集積回路素子の多層配線用絶縁膜として期待されているが、電流－電圧特性が不十分で実用化されていない。

【解決手段】 炭酸塩または硫酸塩が不溶または溶解度が $1\text{ g}/100\text{ g}$ 以下であるバリウム、カルシウムなどの金属塩水溶液で、ポーラスダイヤモンド微粒子膜を処理すると、絶縁破壊電圧も実用基準である $1\text{ MV}/\text{cm}$ をクリアし、リーク電流も実用電圧では $10^{-8}\text{ A}/\text{cm}^2$ から $10^{-9}\text{ A}/\text{cm}^2$ 程度を達成した。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-276147
受付番号	50301188324
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 12 月 16 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月17日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	591213232
【住所又は居所】	広島県深安郡神辺町字道上 1 5 8 8 番地の 2
【氏名又は名称】	ローツェ株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	396020800
【住所又は居所】	埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
【氏名又は名称】	科学技術振興事業団

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-276147
【承継人】
【識別番号】 503360115
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】 沖村 憲樹
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417

【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2003-276147

出願人履歴情報

識別番号

[591213232]

1. 変更年月日
[変更理由]

1996年11月27日

住所
氏名

住所変更

広島県深安郡神辺町字道上1588番地の2
ローツェ株式会社

特願 2003-276147

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団

特願 2003-276147

出願人履歴情報

識別番号

[503360115]

- | | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 2003年10月 1日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| 氏 名 | 独立行政法人 科学技術振興機構 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2004年 4月 1日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| 氏 名 | 独立行政法人科学技術振興機構 |